



**Eur päisches  
Patentamt**

**Eur pean  
Patent Office**

**Office eur péen  
des brevets**

JC872 U.S. PTO  
09/878405



**Bescheinigung**

**Certificate**

**Attestation**

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

**Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°**

**98124373.6**

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

**I.L.C. HATTEN-HECKMAN**

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE,  
LA HAYE, LE

13/01/00

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**



Eur päisches  
Patentamt

Eur pean  
Patent Office

Office eur péen  
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung**  
**Sheet 2 of the certificate**  
**Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:  
Application no.:  
Demande n°: 98124373.6

Anmeldetag:  
Date of filing: 22/12/98  
Date de dépôt:

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
PIRELLI PNEUMATICI Società per Azioni  
20126 Milano  
ITALY

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:

Process for producing tyres, tyres thus obtained and elastomeric compositions used therein

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:  
State:  
Pays:

Tag:  
Date:  
Date:

Aktenzeichen:  
File no.  
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:  
C08L15/00, C08K3/36, B60C1/00

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:  
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:

The title of the invention in Italian reads as follows:  
Processo per la produzione di pneumatici, pneu così  
ottenuti e composizioni elastomeriche ivi impiegate

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

PT109

-1-

PROCESSO PER LA PRODUZIONE DI PNEUMATICI, PNEUMATICI COSÌ  
OTTENUTI E COMPOSIZIONI ELASTOMERICHE IVI IMPIEGATE.

5 La presente invenzione riguarda un processo per la  
produzione di pneumatici per ruote di veicoli, i  
pneumatici così ottenuti, e le composizioni elastomeriche  
reticolabili ivi impiegate. Più in particolare, la  
presente invenzione riguarda un processo per la  
10 produzione di pneumatici per ruote di veicoli  
realizzabile in sostanziale assenza di agenti reticolanti  
convenzionali, i pneumatici così ottenuti, e le  
composizioni reticolabili ivi impiegate comprendenti un  
polimero contenente gruppi epossidici ed una carica  
attiva contenente gruppi ossidrilici.

15 I processi di vulcanizzazione di elastomeri dienici  
con zolfo sono ampiamente impiegati nell'industria della  
gomma per la produzione di una vasta gamma di manufatti,  
ed in particolare pneumatici per ruote di veicoli. La  
realizzazione di tali processi, pur portando a prodotti  
20 vulcanizzati di elevata qualità, presenta una  
considerevole complessità principalmente legata al fatto  
che, per ottenere un'ottimale vulcanizzazione in tempi  
industrialmente accettabili, è necessario impiegare un  
sistema vulcanizzante complesso che include, oltre allo  
25 zolfo od a composti donatori di zolfo, uno o più  
attivatori (ad esempio acido stearico, ossido di zinco e  
simili) ed uno o più acceleranti (ad esempio tiazoli,  
ditiocarbammati, tiourami, guanidine, sulfenammidi e  
simili). La presenza di tali prodotti può in alcuni casi  
30 comportare notevoli problemi dal punto di vista della  
nocività/tossicità sia in fase di produzione sia in fase  
di utilizzo, in particolare nel caso in cui i manufatti  
vulcanizzati siano destinati ad uso medico-sanitario od  
alimentare. Inoltre, è noto che l'impiego di zolfo o di  
35 composti donatori di zolfo porta, durante la fase di  
vulcanizzazione che viene generalmente condotta a  
temperature superiori a 150°C, allo sviluppo di composti

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-2-

solforati volatili.

Negli ultimi anni la ricerca è stata pertanto indirizzata su due differenti linee, la prima volta al miglioramento dei processi di vulcanizzazione noti allo scopo di renderli più efficienti e puliti, la seconda finalizzata allo sviluppo di tecnologie di reticolazione alternative. Pur essendo stati fatti notevoli progressi, a tutt'oggi non si può affermare che esistano tecnologie alternative alla reticolazione con zolfo che portino a risultati analoghi e che allo stesso tempo realizzino un'effettiva semplificazione dal punto di vista produttivo. Ad esempio, i processi di reticolazione tramite composti perossidici necessitano di particolari cautele a causa dell'instabilità di tali composti, oltre a richiedere l'impiego di attivatori. La reticolazione tramite radiazioni comporta l'utilizzo di macchinari complessi, oltre all'adozione di tutte le cautele necessarie quando si impiegano radiazioni ad alta energia e potenza.

E' noto produrre pneumatici per ruote di veicoli utilizzando composizioni elastomeriche contenenti silice o miscele di silice e nero di carbonio come carica rinforzante. Tali composizioni sono solitamente impiegate per la produzione di fasce battistrada dotate di ottima tenuta di strada, in particolare sul bagnato, e bassa resistenza al rotolamento. A tale scopo, sono state in particolare sviluppate mescole contenenti silice o miscele silice/nero di carbonio e come base polimerica un polimero contenente gruppi epossidici, ad esempio gomma naturale epossidata oppure un copolimero stirene/butadiene epossidato (vedi, ad esempio, i brevetti US-4.179.421, US-4.341.672, EP-644.235 ed EP-763.564). Tali mescole vengono reticolate secondo metodi convenzionali, in particolare tramite sistemi allo zolfo o perossidi. Alla mescola vengono solitamente aggiunti composti silanici allo scopo di aumentare la compatibilità tra silice e base polimerica.

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-3-

Nell'articolo di S. Varughese e D. K. Tripathy pubblicato sul *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 44, p. 1847-1852 (1992) è riportato uno studio sul comportamento reometrico di mescole costituite da gomma naturale epossidata (ENR) e silice in assenza di agenti reticolanti convenzionali, allo scopo di investigare le interazioni tra ENR e silice. In particolare, sono state preparate mescole contenenti ENR epossidata al 50% in moli (ENR-50), silice ed eventualmente bis(trietossisilil-propil)tetrasolfuro (Si-69) come compatibilizzante. Le mescole sono state preparate in un mescolatore a due cilindri da laboratorio con un tempo di miscelazione il più breve possibile per evitare l'adesione della mescola ai cilindri del mescolatore. Le proprietà reologiche sono state studiate tramite un reometro riscaldato a 180°C per 1 ora. Secondo gli autori, i risultati ottenuti dimostrerebbero che tra silice ed ENR-50 avrebbe luogo una reazione chimica che porterebbe ad una blanda reticolazione. Un livello di reticolazione leggermente più elevato sarebbe riscontrabile nei campioni contenenti il silano.

In effetti, dalle curve reometriche riportate nel succitato articolo si può notare un modesto innalzamento nei valori di coppia (valutato dalla Richiedente pari a circa 5 dN·m dopo 1 ora di riscaldamento a 180°C - vedi pag. 1849, Figura 1, Curva D) con una velocità assai modesta. Tali valori sembrano pertanto indicare l'esistenza di un certo grado di reticolazione nelle mescole contenenti silice e ENR-50, ma di entità modesta e soprattutto con una velocità di reticolazione estremamente bassa, del tutto insufficiente per un loro utilizzo pratico. Questo fatto è confermato dagli stessi autori dell'articolo di cui sopra, quando affermano che la supposta reticolazione tra i gruppi epossido ed i gruppi silanologici della silice richiederebbe un'energia di attivazione superiore ai comuni processi di vulcanizzazione (vedi pag. 1849). Pertanto, tali mescole

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-4-

sarebbero del tutto inadatte per la produzione su scala industriale in generale di manufatti elastomerici reticolati e specificamente di pneumatici.

La Richiedente ha ora sorprendentemente trovato che  
5 manufatti reticolati, ed in particolare pneumatici per ruote di veicoli, possono essere prodotti, in sostanziale assenza di agenti reticolanti addizionali, impiegando composizioni reticolabili comprendenti un polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ed una carica  
10 attiva contenente gruppi ossidrilici. Tramite riscaldamento ad una temperatura e per un tempo predeterminati, tali composizioni raggiungono un grado di reticolazione elevato in tempi brevi, tale da consentirne l'impiego per la produzione di manufatti reticolati, ed  
15 in particolare di pneumatici, su scala industriale.

Secondo un primo aspetto la presente invenzione riguarda pertanto un processo per la produzione di pneumatici per ruote di veicoli, detto processo comprendendo le seguenti fasi:

20 confezionare un pneumatico crudo comprendente almeno un materiale elastomerico reticolabile;

sottoporre a formatura il pneumatico crudo in una cavità di stampaggio definita in uno stampo di vulcanizzazione;

25 reticolare il materiale elastomerico tramite riscaldamento del pneumatico ad una temperatura e per un tempo predeterminati;

caratterizzato dal fatto che il pneumatico crudo comprende almeno un materiale elastomerico reticolabile  
30 comprendente un polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ed una carica attiva contenente gruppi ossidrilici dispersa in detto polimero, e che la fase di reticolazione di detto materiale elastomerico viene condotta in sostanziale assenza di agenti reticolanti  
35 addizionali.

Secondo un aspetto preferito, la fase di reticolazione viene condotta tramite riscaldamento del



22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-5-

pneumatico fino ad una temperatura massima di almeno 100°C, preferibilmente di almeno 120°C, per un tempo di almeno 3 minuti, preferibilmente di almeno 5 minuti.

5 Secondo un ulteriore aspetto preferito, la carica attiva è dispersa nel polimero elastomerico contenente gruppi epossidici con un indice di dispersione superiore al 90%, preferibilmente superiore al 95%, ancor più preferibilmente superiore al 98%.

10 Secondo un ulteriore aspetto preferito, il materiale elastomerico reticolabile è caratterizzato da un grado di reticolazione efficace pari ad almeno il 65% dopo non più di 5 min di riscaldamento a 170°C.

15 In un secondo aspetto, la presente invenzione riguarda un pneumatico per ruote di veicoli comprendente uno o più elementi in materiale elastomerico reticolato, caratterizzato dal fatto che almeno uno di detti elementi comprende un polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ed una carica attiva contenente gruppi ossidrilici dispersa in detto polimero, detto materiale  
20 essendo reticolato in sostanziale assenza di agenti reticolanti addizionali.

25 Secondo un ulteriore aspetto, la presente invenzione riguarda una composizione comprendente un polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ed una carica attiva contenente gruppi ossidrilici dispersa in detto polimero, detta composizione essendo reticolabile in sostanziale assenza di agenti reticolanti addizionali ed essendo caratterizzata da un grado di reticolazione  
30 efficace pari ad almeno il 65% dopo non più di 5 min di riscaldamento a 170°C.

35 Secondo un ulteriore aspetto, la presente invenzione riguarda un manufatto reticolato comprendente un polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ed una carica attiva contenente gruppi ossidrilici dispersa in detto polimero, caratterizzato dal fatto che detto manufatto è reticolato in sostanziale assenza di agenti reticolanti addizionali, e la carica è dispersa nel polimero con un

-6-

indice di dispersione superiore al 90%, preferibilmente superiore al 95%, ancor più preferibilmente superiore al 98%.

5 Secondo un ulteriore aspetto la presente invenzione riguarda un processo per preparare una composizione elastomerica comprendente un polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ed una carica attiva contenente gruppi ossidrilici dispersa in detto polimero, 10 detta composizione essendo reticolabile in assenza di agenti reticolanti addizionali, detto processo comprendendo miscelare la carica attiva con il polimero per un tempo predeterminato in modo da ottenere un grado di dispersione della carica superiore al 90% e ad una temperatura predeterminata in modo tale da evitare la 15 pre-reticolazione della composizione.

Nell'ambito della presente descrizione e delle rivendicazioni, con l'espressione "in sostanziale assenza di agenti reticolanti addizionali" si intende che la 20 composizione reticolabile non viene sottoposta all'azione di altri sistemi atti a provocare la reticolazione, ovvero che altri prodotti eventualmente presenti nella composizione possono di per sè partecipare alla reazione di reticolazione ma sono impiegati in quantità inferiori alla 25 quantità minima necessaria ad ottenere un'apprezzabile grado di reticolazione in tempi brevi (ad esempio entro 5 minuti). In particolare, le composizioni secondo la presente invenzione sono reticolabili in sostanziale assenza dei sistemi reticolanti comunemente impiegati nella tecnica, quali ad esempio zolfo o 30 donatori di zolfo, perossidi od altri iniziatori radicalici, nè tali composizioni vengono sottoposte all'azione di radiazioni ad alta energia (UV, raggi gamma, ecc.) tale da indurre fenomeni di reticolazione nel polimero.

35 Nell'ambito della presente descrizione e delle rivendicazioni, con "grado di reticolazione efficace" ( $R_{eff}$ ) si intende, con riferimento ad una curva reometrica

-7-

MDR (MDR = Moving Die Rheometer) ottenuta su un campione della composizione riscaldato a 170°C per un tempo complessivo di 30 min, la differenza tra i valori di coppia (torque) efficace ( $M_{eff}$ ) e coppia minima ( $M_L$ ), espressa come

percentuale rispetto alla differenza tra coppia finale ( $M_{fin}$ ), cioè al tempo  $t_{fin} = 30$  min, e  $M_L$ :

$$\%R_{eff} = \frac{M_{eff} - M_L}{M_{fin} - M_L} * 100 \quad (1)$$

Il valore di  $M_{eff}$  viene univocamente determinato dalla curva MDR come valore di coppia al punto di incrocio tra:

- la retta (A) che passa tra il punto di minimo della curva MDR ( $t_{ML}; M_L$ ) ed il punto in cui si ha un incremento di 1 dN·m nel valore di coppia rispetto a  $M_L$  ( $t_{+1}; M_L+1$ ); e:

- la retta (B) che passa tra il punto finale (30;  $M_{fin}$ ) ed il punto in cui si ha un incremento nel valore di coppia rispetto a  $M_L$  pari al 90% della variazione complessiva della coppia tra valore massimo  $M_H$  e valore minimo  $M_L$  ( $t_{90}; M_L + 0,9(M_H - M_L)$ ).

Le pendenze delle rette (A) e (B) rappresentano una misura, rispettivamente, della velocità di reticolazione media iniziale (cioè nel primo tratto successivo al punto di minimo  $M_L$  in cui la reticolazione ha inizio) e della velocità di reticolazione media finale (cioè nel tratto tra il punto in cui si ottiene il 90% della reticolazione totale ed il punto finale, fissato a 30 min).

In Fig. 1 viene rappresentata una curva MDR tipica su cui sono indicati i punti caratteristici e le rette (A) e (B).

Le seguenti equazioni (2) e (3) rappresentano le rette A e B rispettivamente:

$$M = v_i * t + (M_L + 1) - v_i * t_{+1} \quad (2)$$

$$M = v_f * t + M_{fin} - v_f * 30 \quad (3)$$

-8-

dove  $M_L$ ,  $t_{s1}$  e  $M_{fin}$  sono definiti sopra, mentre:

$$v_1 = \frac{1}{t_{s1} - t_{ML}} \quad (4)$$

$$v_f = \frac{M_{fin} - (M_L + 0,9(M_H - M_L))}{30 - t_{s0}} \quad (5)$$

Eguagliando le equazioni (2) e (3) si ottiene l'espressione che permette di calcolare  $t_{eff}$  e quindi  $M_{eff}$ :

$$t_{eff} = \frac{M_{fin} - (M_L + 1) - v_f \cdot 30 + v_1 \cdot t_{s1}}{v_1 - v_f} \quad (6)$$

$$M_{eff} = v_1 \cdot t_{eff} + (M_L + 1) - v_1 \cdot t_{s1} \quad (7)$$

Le curve MDR sono determinabili secondo quanto descritto nella norma ASTM D5289-95.

I polimeri contenenti gruppi epossidici impiegabili nelle composizioni secondo la presente invenzione sono omopolimeri o copolimeri con proprietà elastomeriche, aventi una temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) inferiore a 23°C, preferibilmente inferiore a 0°C, contenenti almeno 0,05% in moli, preferibilmente da 0,1 a 70% in moli, ancor più preferibilmente da 0,5 a 60% in moli, di gruppi epossidici rispetto alle moli totali di monomeri presenti nel polimero. Rientrano nella presente definizione anche miscele di diversi polimeri contenenti gruppi epossido, ovvero miscele di uno o più polimeri epossidati con uno o più polimeri elastomerici non epossidati.

Nel caso di copolimeri, questi possono avere struttura casuale, a blocchi, ad innesto, od anche mista. Il peso molecolare medio del polimero di base è preferibilmente compreso tra 2.000 e 1.000.000, preferibilmente tra 50.000 e 500.000.

In particolare, sono preferiti omopolimeri o copolimeri dienici epossidati, in cui la struttura polimerica di base, di origine sintetica o naturale,

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-9-

deriva da uno o più monomeri dienici coniugati, eventualmente copolimerizzati con monovinilareni e/o comonomeri polari.

Particolarmente preferiti sono i polimeri derivanti dalla (co)polimerizzazione di monomeri dienici aventi da 4 a 12, preferibilmente da 4 a 8, atomi di carbonio, scelti ad esempio tra: 1,3-butadiene, isoprene, 2,3-dimetil-1,3-butadiene, 3-butil-1,3-ottadiene, 2-fenil-1,3-butadiene, e simili, o loro miscele. Particolarmente preferiti sono 1,3-butadiene ed isoprene.

Monovinilareni eventualmente impiegabili come comonomeri hanno in genere da 8 a 20, preferibilmente da 8 a 12, atomi di carbonio, e possono essere scelti ad esempio tra: stirene; 1-vinilnaftalene; 2-vinilnaftalene; vari derivati alchilici, cicloalchilici, arilici, alchilarilici od arilalchilici dello stirene, quali, ad esempio: 3-metilstirene, 4-propilstirene, 4-cicloesilstirene, 4-dodecilstirene, 2-etil-4-benzilstirene, 4-p-tolilstirene, 4-(4-fenilbutil)stirene, e simili, o loro miscele. Particolarmente preferito è lo stirene. Tali monovinilareni possono essere eventualmente sostituiti con uno o più gruppi funzionali, quali gruppi alcossilici, ad esempio 4-metossistirene, gruppi amminici, ad esempio 4-dimetilamminostirene, e simili.

Vari comonomeri polari possono essere introdotti nella struttura polimerica di base, in particolare vinilpiridine, vinilchinoline, esteri di acidi acrilici ed alchilacrilici, nitrili, e simili, o loro miscele, quali, ad esempio: metilacrilato, etilacrilato, metilmetacrilato, etilmetacrilato, acrilonitrile, e simili.

Tra i polimeri dienici, particolarmente preferiti sono: gomma naturale, polibutadiene, poliisoprene, copolimeri stirene/butadiene, copolimeri butadiene/isoprene, copolimeri stirene/isoprene, gomme nitriliche, e simili, o loro miscele.

Nel caso di copolimeri, la quantità di comonomero dienico rispetto agli altri comonomeri è tale da

-10-

garantire proprietà elastomeriche al polimero finale. In tal senso, non è possibile stabilire in generale la quantità minima di comonomero dienico necessaria per ottenere le desiderate proprietà elastomeriche. A titolo  
5 indicativo, si può considerare generalmente sufficiente una quantità di comonomero dienico di almeno 50% in peso rispetto al peso totale dei comonomeri.

La preparazione del polimero dienico di base può essere effettuata secondo tecniche note, generalmente in  
10 emulsione, in sospensione oppure in soluzione. Il polimero di base così ottenuto viene quindi sottoposto ad epossidazione secondo tecniche note, ad esempio tramite reazione in soluzione con un agente epossidante. Tale agente è in genere un perossido od un peracido, ad  
15 esempio acido m-cloroperbenzoico, acido peracetico, e simili, oppure perossido di idrogeno in presenza di un acido carbossilico od un suo derivato, ad esempio acido acetico, anidride acetica e simili, eventualmente in miscela con un catalizzatore acido quale acido solforico.  
20 Maggiori dettagli su processi di epossidazione di polimeri elastomerici sono descritti, ad esempio, nel brevetto US-4.341.672 oppure da Schulz et al in *Rubber Chemistry and Technology*, Vol. 55, p.809 e seg.

Come polimeri contenenti gruppi epossidici possono  
25 essere altresì impiegati copolimeri elastomerici di una o più monoolefine con un comonomero olefinico contenente uno o più gruppi epossido. Le monoolefine possono essere scelte tra: etilene ed alfa-olefine aventi in genere da 3 a 12 atomi di carbonio, quali ad esempio: propilene, 1-  
30 butene, 1-pentene, 1-esene, 1-ottene e simili, o loro miscele. Preferiti sono: copolimeri tra etilene ed un'alfa-olefina, ed eventualmente un diene; omopolimeri dell'isobutene o suoi copolimeri con minori quantità di un diene, eventualmente almeno parzialmente alogenati. Il  
35 diene eventualmente presente ha in genere da 4 a 20 atomi di carbonio, ed è preferibilmente scelto tra: 1,3-butadiene, isoprene, 1,4-esadiene, 1,4-cicloesadiene, 5-

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-11-

etilidene-2-norbornene, 5-metilene-2-norbornene, e simili. Tra di essi, particolarmente preferiti sono: copolimeri etilene-propilene (EPR) oppure etilene-propilene-diene (EPDM); poliisobutene; gomme butiliche; gomme alobutiliche, in particolare clorobutiliche o bromobutiliche; e simili, o loro miscele. Comonomeri olefinici contenenti gruppi epossido possono essere ad esempio scelti tra: glicidil acrilato, glicidil metacrilato, vinil cicloesene monossido, allil glicidil etere e metallil glicidil etere. L'introduzione dei gruppi epossido tramite i suddetti comonomeri epossidati può essere effettuata tramite copolimerizzazione dei corrispondenti monomeri secondo tecniche note, in particolare tramite copolimerizzazione radicalica in emulsione. Nel caso sia presente un comonomero dienico, questo può essere utilizzato per introdurre gruppi epossido tramite reazione di epossidazione secondo quanto descritto sopra.

Esempi di polimeri elastomerici epossidati impiegabili nella presente invenzione ed attualmente disponibili sul mercato sono i prodotti Epoxyprene® della Guthrie (gomma naturale epossidata - ENR) ed i prodotti Poly BD® della Elf Atochem (polibutadiene epossidato).

Nell'ambito delle presente invenzione, con "carica attiva contenente gruppi ossidrilici" si intende un materiale di natura inorganica od organica in forma suddivisa che presenta in superficie gruppi ossidrilici attivi che sono in grado di interagire con i gruppi epossidici del polimero. Rientrano in tale classe, ad esempio: silice, in particolare silice precipitata e silice pirogenica, allumina, ossido di titanio, fibre di cellulosa, cellulosa microcristallina, zeoliti, caolino, e simili, o loro miscele. Sono altresì impiegabili cariche, di per sé non attive, modificate in superficie con gruppi ossidrilici, ad esempio nero di carbonio ricoperto almeno parzialmente con silice, come descritto ad esempio nelle domande di brevetto WO 96/37546 e WO

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-12-

98/13428.

Come cariche attive particolarmente preferite sono: silice precipitata, silice pirogenica, allumina, o loro miscele. Per ottenere un'efficace interazione con il polimero epossidato, l'area superficiale della carica attiva (determinata tramite metodo BET) è preferibilmente maggiore di 40 m<sup>2</sup>/g, ancor più preferibilmente compresa tra 80 e 600 m<sup>2</sup>/g, mentre la densità di gruppi ossidrilici attivi presenti sulla carica è in genere superiore ad 1 gruppo/nm<sup>2</sup>, preferibilmente superiore a 5 gruppi/nm<sup>2</sup>. La densità di gruppi ossidrilici attivi è determinabile tramite analisi NMR, secondo quanto descritto, ad esempio, da Leonardelli et al in J.Am.Chem.Soc., 114, 16 (1992).

In particolare, prodotti commerciali vantaggiosamente impiegabili come cariche attive secondo la presente invenzione possono essere scelti ad esempio tra: prodotti VN3 della Degussa, prodotti Zeosil® della Rhone-Poulenc, prodotti Ecoblack® della Cabot Corp.

La quantità minima di carica necessaria per ottenere un soddisfacente grado di reticolazione può essere determinata in funzione degli specifici materiali impiegati e delle caratteristiche che si intendono ottenere per il manufatto reticolato finale. Sulla base della sperimentazione effettuata, la Richiedente ritiene che in genere sia necessario impiegare una quantità di carica attiva superiore a 20 phr, preferibilmente compresa tra 30 e 150 phr (phr = parti in peso per 100 parti in peso di base polimerica).

La carica attiva può essere impiegata in miscela con altre cariche non attive comunemente utilizzate come rinforzanti in composizioni elastomeriche reticolate, ad esempio nero di carbonio, carbonato di calcio, e simili. Si ritiene che una quantità di carica attiva pari ad almeno il 50% in peso della carica totale presente nella mescola sia sufficiente ad ottenere un risultato soddisfacente. Naturalmente, queste quantità potranno



-13-

variare in funzione della natura delle cariche impiegate e delle caratteristiche richieste per il manufatto reticolato finale.

L'indice di dispersione ( $D\%$ ) della carica attiva nella base polimerica può essere determinato tramite analisi al microscopio ottico od elettronico di una sezione sottile (spessore:  $1\text{ }\mu\text{m}$ ) della composizione sulla base del numero di particelle di carica non dispersa. Convenzionalmente, viene considerata come "non dispersa" la carica che si presenta aggregata in particelle di diametro maggiore od uguale a  $7\text{ }\mu\text{m}$ .

L'indice di dispersione viene calcolato secondo la seguente formula:

$$D\% = (1 - 0,4 * \frac{V}{L}) * 100 \quad (8)$$

dove:

$$V = \frac{A}{A_{\text{tot}}} * 100 \quad (9)$$

$$L = \frac{d_c}{d_f} * F\% \quad (10)$$

A = area totale delle particelle non disperse;

$A_{\text{tot}}$  = area totale della sezione esaminata;

$d_c$  = densità della composizione;

$d_f$  = densità della carica;

$F\%$  = % in peso di carica presente nella composizione.

Il fattore 0,4 nella formula (8), solitamente chiamato "fattore di rigonfiamento", è un parametro di natura empirica che fornisce una misura della quantità di carica effettivamente presente negli aggregati non dispersi, tenendo conto del fatto che in tali aggregati è presente una certa quantità di polimero "intrappolato". Nel caso in cui la carica sia di per sé non facilmente distinguibile dalla matrice polimerica circostante, in

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-14-

particolare quando si impiega un microscopio ottico, alla carica può essere aggiunta una piccola quantità di un opportuno agente di contrasto, ad esempio nero di carbonio.

5        Ulteriori dettagli sulla determinazione dell'indice di dispersione della carica sono riportati, ad esempio, in: "Carbon Black Dispersion Measurement. Part II. Influence of Dispersion on Physical Properties" di B. R. Richmond (Meeting of the Rubber Division, ACS, October 10        26-29, 1993).

15        Le composizioni reticolabili secondo la presente invenzione possono comprendere additivi di uso comune scelti in base alla specifica applicazione a cui esse sono destinate. Ad esempio, a tali composizioni possono essere aggiunti antiossidanti, protettivi, plastificanti, adesivanti, antiozonanti, resine indurenti, resine modificanti, fibre (ad esempio Kevlar® pulp), e simili. In particolare, allo scopo di migliorare la lavorabilità, alle composizioni reticolabili secondo la presente invenzione può essere aggiunto un agente lubrificante, 20        scelto in generale tra oli minerali, oli vegetali, oli sintetici e simili, o loro miscele, ad esempio: olio aromatico, olio naftenico, ftalati, olio di soia, olio di soia epossidato, e simili. La quantità di agente lubrificante può in genere variare tra 2 e 100 phr, 25        preferibilmente tra 5 e 50 phr.

30        La preparazione delle composizioni reticolabili secondo la presente invenzione può essere realizzata tramite miscelazione della base polimerica e della carica attiva secondo tecniche note nell'arte. La miscelazione può essere effettuata, ad esempio, tramite un mescolatore aperto tipo open-mill, oppure un mescolatore interno del tipo a rotori tangenziali (Banbury) o compenetranti (Intermix), oppure in mescolatori continui tipo Ko- 35        Kneader (Buss) o bivate co-rotante o contro-rotante.

Durante la miscelazione, la temperatura viene mantenuta al di sotto di un valore predeterminato in modo

-15-

da evitare una prematura reticolazione della composizione stessa. A tale scopo, la temperatura viene in genere mantenuta al di sotto di 130°C, preferibilmente al di sotto di 100°C, ancor più preferibilmente al di sotto di 80°C. Per quanto riguarda il tempo di miscelazione, questo può variare entro ampi margini, dipendendo principalmente dalla specifica composizione della mescola e dal tipo di mescolatore impiegato, e viene predeterminato in modo tale da ottenere il desiderato grado di dispersione della carica nella base polimerica. In genere, un risultato soddisfacente può essere ottenuto con un tempo di miscelazione superiore a 90 sec, preferibilmente compreso tra 3 e 35 min.

Per ottimizzare la dispersione della carica mantenendo la temperatura al di sotto dei valori sopra indicati, possono essere altresì adottati processi di miscelazione a più stadi, eventualmente impiegando una combinazione di mescolatori diversi posti in serie.

In alternativa ai suddetti processi di miscelazione allo stato solido, allo scopo di evitare problemi derivanti da un surriscaldamento della mescola con conseguenti, indesiderati fenomeni di pre-reticolazione, le composizioni reticolabili secondo la presente invenzione possono essere vantaggiosamente preparate miscelando la carica attiva con la base polimerica in forma di emulsione acquosa o di soluzione in solvente organico. La carica può essere impiegata tal quale oppure in forma di una sospensione o dispersione in un mezzo acquoso. Successivamente, il polimero così caricato viene separato dal solvente o dall'acqua tramite mezzi opportuni. Ad esempio, nel caso si impieghi un polimero in emulsione, la precipitazione del polimero in forma di particelle includenti la carica può essere ottenuta tramite aggiunta di un agente coagulante. Come agente coagulante può essere impiegata, in particolare, una soluzione elettrolitica, ad esempio una soluzione acquosa

22-12-1998

-16-

di silicato di sodio o potassio. Il processo di coagulazione può essere favorito utilizzando un solvente organico volatile che viene poi rimosso per evaporazione durante la precipitazione del polimero caricato. Maggiori  
5 dettagli su questo tipo di processi di preparazione di elastomeri caricati sono riportati, ad esempio, nel brevetto US-3.846.365.

La presente invenzione verrà ora ulteriormente illustrata da alcuni esempi di realizzazione, facendo  
10 riferimento alle figure allegate in cui:

la Figura 1 mostra una vista in sezione trasversale parzialmente interrotta di un pneumatico secondo la presente invenzione;

15 la Figura 2 mostra la rappresentazione di una tipica curva MDR in cui sono riportati i punti critici e le rette (A) e (B) come più sopra definite;

la Figura 3 mostra le curve MDR ottenute per gli Esempi 5 e 6 riportati più avanti.

Con riferimento alla Fig. 1, un pneumatico 1  
20 comprende convenzionalmente almeno una tela di carcassa 2 i cui bordi laterali opposti sono esternamente ripiegati attorno a rispettivi cerchietti di ancoraggio 3, inglobati ciascuno in un tallone 4 definito lungo un bordo circonferenziale interno del pneumatico, in  
25 corrispondenza del quale avviene l'impegno del pneumatico stesso su un cerchione 5 facente parte della ruota di un veicolo.

Lungo lo sviluppo circonferenziale della tela di carcassa 2 sono applicate una o più strisce di cintura 6,  
30 realizzate mediante cordicelle tessili o metalliche inglobate in una foglia di mescola. Esternamente alla tela di carcassa 2, in rispettive porzioni laterali opposte della stessa, è inoltre applicata una coppia di fianchi 7 ognuno dei quali si estende dal tallone 4 fino  
35 ad una cosiddetta zona "di spalla" 8 del pneumatico, definita in corrispondenza delle contrapposte estremità delle strisce di cintura 6. Sulle strisce di cintura 6 è

22-12-1998

-17-

5 circonferenzialmente applicata una fascia battistrada 9 i cui bordi laterali terminano in corrispondenza delle spalle 8 raccordandosi con i fianchi 7. La fascia battistrada 9 presenta esternamente una superficie di rotolamento 9a, destinata ad entrare in contatto con il terreno, nella quale possono essere ricavate scanalature circonferenziali 10 intercalate da intagli trasversali, non visibili nell'allegata figura, che definiscono una pluralità di tasselli 11 variamente distribuiti su detta superficie di rotolamento 9a.

10 Il processo di produzione del pneumatico secondo la presente invenzione può essere realizzato secondo tecniche e con apparecchiature note nell'arte (vedi ad esempio i brevetti EP-199.064, US-4.872.822, US-4.768.937). Più in particolare, tale processo comprende una fase di confezionamento del pneumatico crudo, in cui una serie di semilavorati, preparati preliminarmente e separatamente fra loro e corrispondenti alle varie parti del pneumatico (tele di carcassa, strisce di cintura, cerchietti tallone, riempimenti, fianchi e fasce battistrada), vengono associati tra loro con un apposito macchinario di confezione.

20 Il pneumatico crudo così ottenuto viene quindi inviato alle successive fasi di formatura e reticolazione. A tale scopo viene utilizzato uno stampo di vulcanizzazione predisposto ad accogliere il pneumatico in lavorazione all'interno di una cavità di stampaggio presentante pareti controsagomate alla superficie esterna del pneumatico a reticolazione ultimata.

25 La formatura del pneumatico crudo può essere realizzata immettendo nello spazio definito dalla superficie interna del pneumatico un fluido in pressione per pressare la superficie esterna del pneumatico crudo contro le pareti della cavità di stampaggio. In uno dei metodi di formatura maggiormente diffusi è previsto che all'interno del pneumatico chiuso nella cavità di

stampaggio venga gonfiata una camera di vulcanizzazione  
in materiale elastomerico riempita con vapore e/o altro  
fluido in pressione. In questo modo il pneumatico crudo  
viene spinto contro le pareti interne della cavità di  
stampaggio ottenendo la desiderata formatura. In  
alternativa, la formatura può essere realizzata senza  
camera di vulcanizzazione gonfiabile, predisponendo  
all'interno del pneumatico un supporto toroidale  
metallico conformato secondo la configurazione della  
superficie interna del pneumatico da ottenersi (vedi ad  
esempio il brevetto EP-242.840). Il differente  
coefficiente di dilatazione termica tra il supporto  
toroidale metallico ed il materiale elastomerico crudo  
viene sfruttato per conseguire un'adeguata pressione di  
stampaggio.

A questo punto viene realizzata la fase di  
reticolazione del materiale elastomerico crudo presente  
nel pneumatico. A tale scopo la parete esterna dello  
stampo di vulcanizzazione viene posta a contatto con un  
fluido riscaldante (in genere vapore) in modo tale che la  
parete esterna raggiunga una temperatura massima  
generalmente compresa tra 100°C e 200°C.  
Contemporaneamente, la superficie interna del pneumatico  
viene portata alla temperatura di reticolazione  
utilizzando lo stesso fluido in pressione impiegato per  
pressare il pneumatico contro le pareti della cavità di  
stampaggio, riscaldato ad una temperatura massima  
compresa tra 100 e 250°C. Il tempo necessario per  
ottenere un soddisfacente grado di reticolazione in tutta  
la massa del materiale elastomerico può variare in genere  
tra 3 min e 60 min e dipende principalmente delle  
dimensioni del pneumatico.

Nel seguito vengono riportati alcuni esempi di  
realizzazione della presente invenzione.

22-12-1998

-19-

ESEMPI 1-4.

Utilizzando un mescolatore aperto a cilindri sono state preparate le composizioni riportate in Tabella 1, con un tempo di mescolamento di circa 30 min, mantenendo la temperatura massima a circa 70°C.

Le composizioni così preparate sono state sottoposte ad analisi reometrica MDR utilizzando un reometro MDR della Monsanto, conducendo le prove a 170°C per 30 min, con una frequenza di oscillazione di 1,66 Hz (100 oscillazioni al minuto) ed un'ampiezza di oscillazione di  $\pm 0,5^\circ$ . In Tabella 1 sono riportati i parametri delle curve MDR così ottenute.

22-12-1998

-20-

TABELLA 1

| ESEMPIO                 | 1    | 2     | 3 (*) | 4 (*) |
|-------------------------|------|-------|-------|-------|
| Epoxyprene®<br>ENR 25   | 100  | 100   | 100   | 100   |
| Zeosil® 1165            | 40   | 60    | --    | --    |
| N234                    | --   | --    | --    | 60    |
| M <sub>L</sub> (dN·m)   | 2,33 | 4,35  | 1,01  | 2,65  |
| M <sub>st</sub> (dN·m)  | 7,50 | 19,63 | 1,19  | 3,74  |
| M <sub>tin</sub> (dN·m) | 7,50 | 19,63 | 0,74  | 3,74  |
| t <sub>ML</sub> (sec)   | 0,13 | 0     | --    | 0     |
| t <sub>st</sub> (sec)   | 0,31 | 0,07  | --    | 23,7  |
| t <sub>90</sub> (sec)   | 3,57 | 3,22  | 0,10  | 21,8  |
| M <sub>eff</sub> (dN·m) | 6,93 | 17,97 | --    | 3,66  |
| t <sub>eff</sub> (sec)  | 0,96 | 0,95  | --    | 23,9  |
| %R <sub>eff</sub>       | 89,0 | 89,2  | --    | 92,6  |

(\*) comparativo

Epoxyprene® ENR 25 : gomma naturale epossidata contenente 25% in moli di gruppi epossido (Guthrie);

Zeosil® 1165 : silice precipitata avente area superficiale BET pari a 165 m<sup>2</sup>/g e densità di gruppi ossidrilici pari a 13,1 gruppi/nm<sup>2</sup> (Rhône-Poulenc)

Gli esempi riportati in Tabella 1 dimostrano come con le composizioni secondo l'invenzione contenenti silice sia possibile raggiungere un elevato grado di reticolazione senza l'aggiunta di alcun sistema reticolante convenzionale. Al contrario, l'utilizzo, al posto della silice, del solo nero di carbonio (sostanzialmente privo di gruppi ossidrilici attivi) non consente di ottenere un'apprezzabile reticolazione in



22-12-1998

EP98124373.6

-21-

tempi industrialmente accettabili.

#### ESEMPI 5-6.

5 Utilizzando il medesimo mescolatore aperto degli  
Esempi 1-4 sono state preparate le composizioni riportate  
in Tabella 2, con un tempo di mescolamento di circa 30  
min, mantenendo la temperatura massima a circa 60°C.

10 Le composizioni così preparate sono state sottoposte  
ad analisi reometrica MDR utilizzando lo stesso reometro  
e nelle stesse condizioni degli Esempi 1-4. Le curve  
reometriche così ottenute sono riportate in Fig. 2 (linea  
continua: Es. 5, linea tratteggiata: Es. 6), mentre in  
Tabella 1 sono riportati i parametri significativi.

15 Su campioni delle suddette composizioni reticolate a  
170°C per 10 min sono state misurate le proprietà  
meccaniche (secondo la norma ISO 37) e la durezza in  
gradi IRHD (secondo la norma ISO 48). I risultati sono  
riportati in Tabella 2.

20 Come si può notare dai dati riportati in Tabella 2,  
la composizione secondo la presente invenzione, priva di  
agenti reticolanti convenzionali, consente di ottenere un  
prodotto reticolato avente caratteristiche del tutto  
comparabili con quelle ottenibili dalla medesima  
composizione a cui è stato aggiunto un sistema  
25 vulcanizzante convenzionale a base di zolfo.

-22-

TABELLA 2

| ESEMPIO                      | 5     | 6 (*) |
|------------------------------|-------|-------|
| Epoxyprene® ENR 50           | 100   | 100   |
| Zeosil® 1165                 | 70    | 70    |
| Vulkanox® HS                 | 1,5   | 1,5   |
| Acido stearico               | --    | 2     |
| ZnO                          | --    | 2,5   |
| Vulkacit® CZ                 | --    | 2     |
| Zolfo                        | --    | 1,2   |
| M <sub>L</sub> (dN·m)        | 4,61  | 4,62  |
| M <sub>H</sub> (dN·m)        | 19,65 | 24,83 |
| M <sub>fin</sub> (dN·m)      | 19,65 | 18,81 |
| t <sub>90</sub> (sec)        | 0,1   | 0,1   |
| t <sub>51</sub> (sec)        | 0,23  | 0,36  |
| t <sub>90</sub> (sec)        | 12,06 | 1,64  |
| M <sub>arr</sub> (dN·m)      | 17,27 | 22,37 |
| t <sub>arr</sub> (sec)       | 1,75  | 4,71  |
| %R <sub>arr</sub>            | 84,2  | 87,8  |
| Carico a rottura (MPa)       | 9,42  | 11,76 |
| Allungamento a rottura (%)   | 137   | 153   |
| Durezza a 23°C (gradi IRHD)  | 82,9  | 82,6  |
| Durezza a 100°C (gradi IRHD) | 67,0  | 71,8  |

(\*) comparativo

- 5 Epoxyprene® ENR 50: gomma naturale epossidata contenente 25% in moli di gruppi epossido (Guthrie);  
Vulkanox® HS: 2,2,4-trimetil-1,2-diidrochinolina oligomerizzata (antiossidante - Bayer);  
10 Vulkacit® CZ: N-cicloesil-2-benzotiazil sulfenammide (accelerante - Bayer).

ESEMPI 7-9.

5 Sono state preparate composizioni costituite da 100 phr di gomma naturale epossidata al 50% (Epoxyprene® ENR 50), 70 phr di silice (Zeosil® 1165) e 1,5 phr di antiossidante (Vulkanox® HS).

10 Per l'Esempio 7 è stato impiegato lo stesso mescolatore aperto a cilindri degli Esempi 1-4, con un tempo di mescolamento di circa 30 min, mantenendo la temperatura massima a circa 60°C. L'Esempio 8 è stato realizzato tramite un mescolatore chiuso a rotori compenetranti (Intermix), con un tempo di lavorazione di 20 min ed una temperatura massima di 95°C. Infine, 15 l'Esempio 9 è stato realizzato tramite un mescolatore chiuso a rotori tangenziali (Banbury), con un tempo di lavorazione di 5 min raggiungendo una temperatura massima di 120°C. Per gli Esempi 8 e 9, la mescola è stata successivamente rilavorata al mescolatore aperto per 20 circa 2 min al fine di ottenere una foglietta uniforme da cui ricavare i campioni per le successive prove.

Le mescole così ottenute sono state reticolate a 170°C per 10 min. I risultati sono riportati in Tabella 3. Per l'Esempio 9 (comparativo) non sono riportati dati 25 relativi alle curve MDR in quanto scarsamente riproducibili.

Da tali dati risulta evidente come un'insufficiente dispersione della silice nella matrice polimerica (Es. 9) porti ad un prodotto reticolato con proprietà tensili 30 scadenti.

-24-

TABELLA 3

| ESEMPIO                         | 7     | 8     | 9 (*) |
|---------------------------------|-------|-------|-------|
| M <sub>L</sub> (dN·m)           | 4,61  | 5,94  | --    |
| M <sub>M</sub> (dN·m)           | 19,65 | 13,91 | --    |
| M <sub>fin</sub> (dN·m)         | 19,65 | 13,91 | --    |
| t <sub>ML</sub> (sec)           | 0,1   | 0     | --    |
| t <sub>el</sub> (sec)           | 0,23  | 0,16  | --    |
| t <sub>90</sub> (sec)           | 12,06 | 7,67  | --    |
| M <sub>arr</sub> (dN·m)         | 17,27 | 12,88 | --    |
| t <sub>err</sub> (sec)          | 1,75  | 1,11  | --    |
| %R <sub>err</sub>               | 84,2  | 87,1  | --    |
| Grado dispersione<br>silice (%) | 100   | 98,2  | 89,5  |
| Carico a rottura<br>(MPa)       | 14,3  | 10,9  | 7,2   |
| Allungamento a<br>rottura (%)   | 143   | 202   | 118   |

(\*) comparativo

5

ESEMPI 10-14.

10

15

Utilizzando il medesimo mescolatore aperto degli Esempi 1-4 sono state preparate le composizioni riportate in Tabella 4, con un tempo di mescolamento di circa 30 min, mantenendo la temperatura massima a circa 60°C. L'analisi al microscopio ottico delle composizioni così ottenute ha mostrato una dispersione sostanzialmente completa della carica. I dati relativi alle curve reometriche (ottenute come descritto negli Esempi 1-4) sono riportati in Tabella 4. Sui campioni reticolati sono state misurate le proprietà meccaniche (secondo la norma ISO 37) e la densità di reticolo (d<sub>r</sub>). La densità di reticolo è stata determinata tramite misure di rigonfiamento in toluene.

20

I risultati ottenuti dimostrano come le composizioni contenenti come carica una miscela di silice e nero di

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-25-

carbonio siano in grado di reticolare efficacemente, purchè la silice sia prevalente rispetto alla quantità totale di carica aggiunta.

TABELLA 4

| ESEMPIO                                   | 10                   | 11                   | 12                   | 13 (*)               | 14 (*)               |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Epoxyprene®<br>ENR 50                     | 100                  | 100                  | 100                  | 100                  | 100                  |
| Zeosil® 1165                              | 60                   | 40                   | 30                   | 20                   | 10                   |
| Carbon black<br>N234                      | --                   | 18                   | 27                   | 36                   | 45                   |
| M <sub>R</sub> - M <sub>L</sub><br>(dN·m) | 11,47                | 12,25                | 13,59                | 13,42                | 10,70                |
| t <sub>eff</sub> (min)                    | 2,19                 | 2,14                 | 2,15                 | 1,92                 | 1,75                 |
| %R <sub>eff</sub> (%)                     | 77,8                 | 72,9                 | 68,6                 | 62,9                 | 53,8                 |
| d <sub>s</sub><br>(moli/g)                | $2,96 \cdot 10^{-5}$ | $2,54 \cdot 10^{-5}$ | $2,20 \cdot 10^{-5}$ | $1,87 \cdot 10^{-5}$ | $1,34 \cdot 10^{-5}$ |
| Carico a<br>rottura (MPa)                 | 10,8                 | 9,0                  | 9,0                  | 6,9                  | 4,9                  |
| Allungamento<br>a rottura (%)             | 334                  | 334                  | 351                  | 348                  | 424                  |

(\*) comparativo

ESEMPIO 15.

E' stata preparata una composizione costituita da 100 phr di gomma naturale epossidata al 10% (Epoxyprene® ENR 10) e 70 phr di silice (Zeosil® 1165), utilizzando lo stesso mescolatore aperto degli Esempi 1-4. La composizione è stata reticolata tramite riscaldamento a 170°C per 10 min. Su un campione nel materiale reticolato sono state misurate:

- la durezza in gradi IRHD secondo la norma ISO 48;
- il modulo elastico E', determinato tramite un dispositivo Inston dinamico in trazione-comprensione secondo le seguenti modalità.

Un provino del materiale reticolato avente forma cilindrica (lunghezza = 25 mm; diametro = 14 mm), precaricato a compressione fino ad una deformazione longitudinale del 10% rispetto alla lunghezza iniziale, e mantenuto a 70°C per tutta la durata della prova, è stato sottoposto ad una deformazione sinusoidale dinamica di ampiezza  $\pm 3,33\%$  rispetto alla lunghezza sotto pre-carico, con una frequenza di 100 Hz.

I risultati ottenuti sono i seguenti:

|                              |            |
|------------------------------|------------|
| durezza IRHD:                | 90 a 23°C  |
| durezza IRHD:                | 84 a 100°C |
| modulo elastico (E') a 70°C: | 30,2 MPa.  |

Gli elevati valori di durezza e di modulo elastico dinamico anche ad alta temperatura mostrano chiaramente come tale composizione sia particolarmente adatta a costituire il riempimento del tallone di un pneumatico, per il quale è in genere richiesto un valore di durezza IRHD a 100°C superiore a 80 ed un valore di modulo E' a 70°C superiore a 15 MPa.

-27-

RIVENDICAZIONI.

1. Processo per la produzione di pneumatici per ruote  
5 di veicoli, detto processo comprendendo le seguenti fasi:  
confezionare un pneumatico crudo comprendente almeno  
un materiale elastomerico reticolabile;  
sottoporre a formatura il pneumatico crudo in una  
cavità di stampaggio definita in uno stampo di  
10 vulcanizzazione;  
reticolare il materiale elastomerico tramite  
riscaldamento del pneumatico ad una temperatura e per un  
tempo predeterminati;  
caratterizzato dal fatto che il pneumatico crudo  
15 comprende almeno un materiale elastomerico reticolabile  
comprendente un polimero elastomerico contenente gruppi  
epossidici ed una carica attiva contenente gruppi  
ossidrili dispersa in detto polimero, e che la fase di  
reticolazione di detto materiale elastomerico viene  
20 condotta in sostanziale assenza di agenti reticolanti  
addizionali.
2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui la  
fase di reticolazione viene condotta tramite  
25 riscaldamento del pneumatico fino ad una temperatura  
massima di almeno 100°C per un tempo di almeno 3 minuti.
3. Processo secondo la rivendicazione 2, in cui la  
fase di reticolazione viene condotta tramite  
30 riscaldamento del pneumatico fino ad una temperatura  
massima di almeno 120°C per un tempo di almeno 5 minuti.
4. Processo secondo una qualsiasi delle  
rivendicazioni precedenti, in cui la carica attiva è  
35 dispersa nel polimero elastomerico contenente gruppi  
epossidici con un indice di dispersione superiore al 90%.

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-28-

5. Processo secondo la rivendicazione 4, in cui la carica attiva è dispersa nel polimero elastomerico contenente gruppi epossidici con un indice di dispersione superiore al 95%.

6. Processo secondo la rivendicazione 5, in cui la carica attiva è dispersa nel polimero elastomerico contenente gruppi epossidici con un indice di dispersione superiore al 98%.

7. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui il materiale elastomerico reticolabile è caratterizzato da un grado di reticolazione efficace pari ad almeno il 65% dopo non più di 5 min di riscaldamento a 170°C.

8. Composizione comprendente un polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ed una carica attiva contenente gruppi ossidrilici dispersa in detto polimero, detta composizione essendo reticolabile in sostanziale assenza di agenti reticolanti addizionali ed essendo caratterizzata da un grado di reticolazione efficace pari ad almeno il 65% dopo non più di 5 min di riscaldamento a 170°C.

9. Composizione secondo la rivendicazione 8, in cui la carica attiva è dispersa nel polimero elastomerico contenente gruppi epossidici con un indice di dispersione superiore al 90%.

10. Composizione secondo la rivendicazione 9, in cui la carica attiva è dispersa nel polimero elastomerico contenente gruppi epossidici con un indice di dispersione superiore al 95%.



-29-

11. Composizione secondo la rivendicazione 10, in cui la carica attiva è dispersa nel polimero elastomerico contenente gruppi epossidici con un indice di dispersione superiore al 98%.

12. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 11, in cui il polimero elastomerico contenente gruppi epossidici è un omopolimero o copolimero con proprietà elastomeriche, avente una temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) inferiore a 23°C.

13. Composizione secondo la rivendicazione 12, in cui il polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ha una temperatura di transizione vetrosa ( $T_g$ ) inferiore a 0°C.

14. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 13, in cui il polimero elastomerico contiene almeno 0,05% in moli di gruppi epossidici rispetto alle moli totali di monomeri presenti nel polimero.

15. Composizione secondo la rivendicazione 14, in cui il polimero elastomerico contiene da 0,1 a 70% in moli di gruppi epossidici rispetto alle moli totali di monomeri presenti nel polimero.

16. Composizione secondo la rivendicazione 15, in cui il polimero contiene da 0,5 a 60% in moli di gruppi epossidici rispetto alle moli totali di monomeri presenti nel polimero.

17. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 16, in cui il polimero elastomerico ha un peso molecolare medio compreso tra 2.000 e 1.000.000.

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-30-

18. Composizione secondo la rivendicazione 17, in cui il polimero elastomerico ha un peso molecolare medio compreso tra 50.000 e 500.000.

5        19. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 18, in cui il polimero elastomerico è un omopolimero o copolimero dienico epossidato derivante da uno o più monomeri dienici coniugati, eventualmente copolimerizzati con monovinilareni e/o  
10        comonomeri polari.

20. Composizione secondo la rivendicazione 19, in cui il polimero elastomerico contenente gruppi epossidici è scelto tra: gomma naturale, polibutadiene, poliisoprene,  
15        copolimeri stirene/butadiene, copolimeri butadiene/isoprene, copolimeri stirene/isoprene, gomme nitriliche, o loro miscele.

21. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 18, in cui il polimero elastomerico è un copolimero di una o più monoolefine con un comonomero olefinico contenente uno o più gruppi epossido.

25        22. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 21, in cui il polimero elastomerico è in miscela con uno o più polimeri elastomerici non epossidati.

30        23. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 22, in cui la carica attiva è scelta tra: silice, allumina, ossido di titanio, fibre di cellulosa, cellulosa microcristallina, zeoliti, caolino, o loro miscele.

35        24. Composizione secondo la rivendicazione 23, in cui la carica attiva è scelta tra silice precipitata, silice

-31-

pirogenica, allumina, o loro miscele.

5 25. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 22, in cui la carica attiva è una carica modificata in superficie con gruppi ossidrilici.

10 26. Composizione secondo la rivendicazione 25, in cui la carica attiva è nero di carbonio ricoperto almeno parzialmente con silice.

27. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 26, in cui l'area superficiale della carica attiva è maggiore di 40 m<sup>2</sup>/g.

15 28. Composizione secondo la rivendicazione 27, in cui l'area superficiale della carica attiva è compresa tra 80 e 600 m<sup>2</sup>/g.

20 29. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 28, in cui la carica ha una densità di gruppi ossidrilici attivi superiore ad 1 gruppo/nm<sup>2</sup>.

25 30. Composizione secondo la rivendicazione 29, in cui la carica ha una densità di gruppi ossidrilici attivi superiore a 5 gruppi/nm<sup>2</sup>.

30 31. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 30, in cui la carica attiva è presente in una quantità superiore a 20 phr.

32. Composizione secondo la rivendicazione 31, in cui la carica attiva è presente in una quantità compresa tra 30 e 150 phr.

35 33. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 32, in cui la carica attiva è in miscela con una carica rinforzante non attiva.

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-32-

34. Composizione secondo la rivendicazione 33, in cui la carica attiva è almeno il 50% in peso della carica totale presente nella composizione.

5

35. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 34, comprendente inoltre uno o più additivi scelti tra: antiossidanti, protettivi, plastificanti, adesivanti, antiozonanti, resine indurenti, resine modificanti, fibre, e simili.

10

36. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 35, comprendente inoltre un agente lubrificante.

15

37. Composizione secondo la rivendicazione 36, in cui l'agente lubrificante è presente in una quantità compresa tra 2 e 100 phr.

20

38. Composizione secondo la rivendicazione 37, in cui l'agente lubrificante è presente in una quantità compresa tra 5 e 50 phr.

25

39. Processo per preparare una composizione elastomerica comprendente un polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ed una carica attiva contenente gruppi ossidrilici dispersa in detto polimero, detta composizione essendo reticolabile in assenza di agenti reticolanti addizionali, detto processo comprendendo miscelare la carica attiva con il polimero per un tempo predeterminato in modo da ottenere un grado di dispersione della carica superiore al 90% e ad una temperatura predeterminata in modo tale da evitare la pre-reticolazione della composizione.

30

35

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-33-

40. Processo secondo la rivendicazione 39, in cui la temperatura di miscelazione viene mantenuta al di sotto di 130°C.

5

41. Processo secondo la rivendicazione 40, in cui la temperatura di miscelazione viene mantenuta al di sotto di 100°C.

10

42. Processo secondo la rivendicazione 41, in cui la temperatura di miscelazione viene mantenuta al di sotto di 80°C.

15

43. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 39 a 42, in cui la carica attiva ed il polimero vengono miscelati tramite un mescolatore aperto.

20

44. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 39 a 42, in cui la carica attiva ed il polimero vengono miscelati tramite un mescolatore interno.

25

45. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 39 a 42, in cui la carica attiva ed il polimero vengono miscelati tramite un mescolatore continuo.

30

46. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 43 a 45, in cui il tempo di miscelazione è superiore a 90 sec.

47. Processo secondo la rivendicazione 46, in cui il tempo di miscelazione è compreso tra 3 e 35 min.

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-34-

48. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 39 a 42, in cui la carica attiva viene miscelata con la base polimerica in forma di emulsione acquosa o di soluzione in solvente organico, e quindi il polimero contenente la carica dispersa viene separato per precipitazione.

49. Manufatto reticolato comprendente un polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ed una carica attiva contenente gruppi ossidrilici dispersa in detto polimero, caratterizzato dal fatto che detto manufatto è reticolato in sostanziale assenza di agenti reticolanti addizionali, e la carica è dispersa nel polimero con un indice di dispersione superiore al 90%.

50. Manufatto secondo la rivendicazione 49, in cui la carica attiva è dispersa nel polimero elastomerico contenente gruppi epossidici con un indice di dispersione superiore al 95%.

51. Manufatto secondo la rivendicazione 50, in cui la carica attiva è dispersa nel polimero elastomerico contenente gruppi epossidici con un indice di dispersione superiore al 98%.

52. Manufatto secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 49 a 51, ottenuto tramite reticolazione in sostanziale assenza di agenti reticolanti addizionali di una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 38.

53. Pneumatico per ruote di veicoli comprendente uno o più elementi in materiale elastomerico reticolato, caratterizzato dal fatto che almeno uno di detti elementi comprende un materiale elastomerico reticolato comprendente un polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ed una carica attiva contenente gruppi

22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-35-

ossidrili dispersa in detto polimero, detto materiale essendo reticolato in sostanziale assenza di agenti reticolanti addizionali.

- 5        54. Pneumatico secondo la rivendicazione 53, in cui il materiale elastomerico reticolato è ottenuto tramite reticolazione, in sostanziale assenza di agenti reticolanti addizionali, di una composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 8 a 38.





22-12-1998

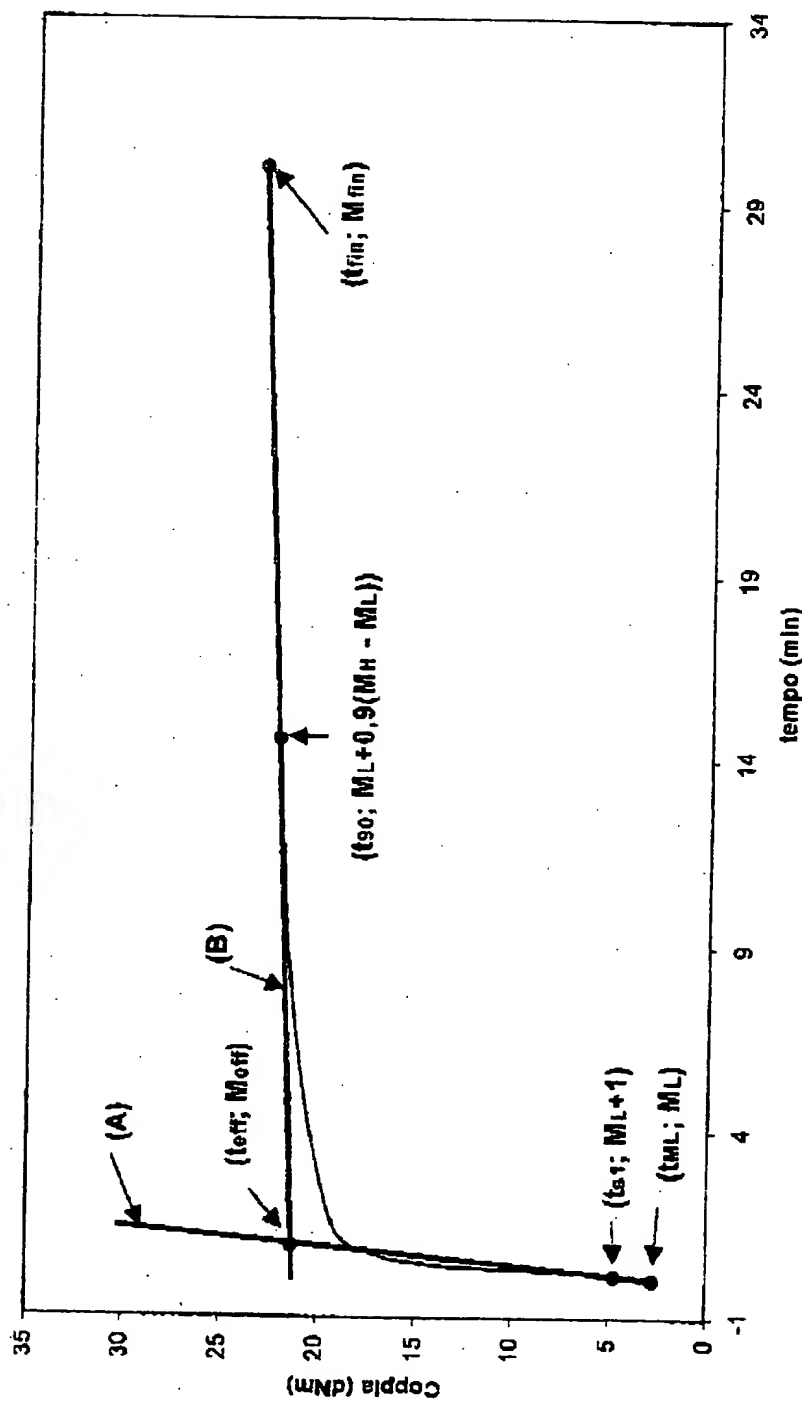
EP98124373.6

SPEC

PT109

2/3

FIG. 2



22-12-1998

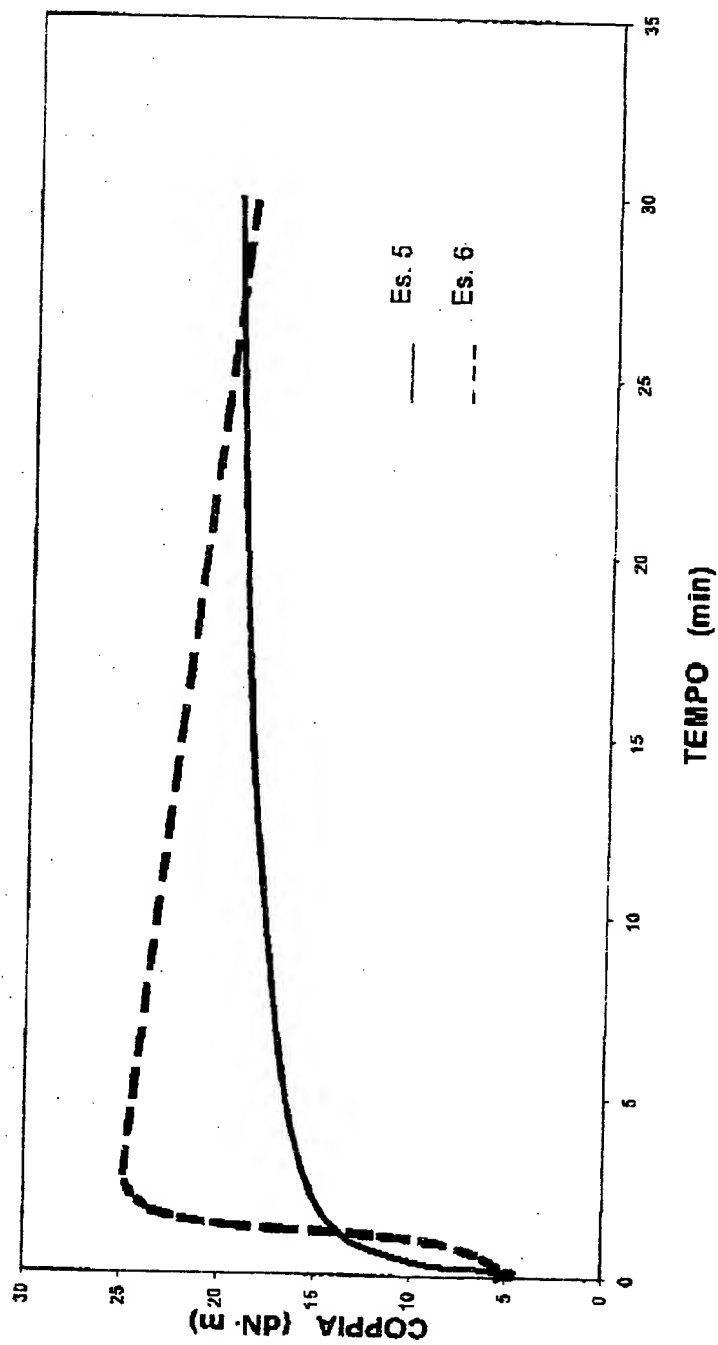
EP98124373.6

SPEC

PT109

3/3

FIG. 3



22-12-1998

EP98124373.6

SPEC

-36-

RIASSUNTO.

5      Processo per la produzione di pneumatici per ruote di  
veicoli in cui il pneumatico crudo comprende almeno un  
materiale elastomerico reticolabile comprendente un  
polimero elastomerico contenente gruppi epossidici ed una  
carica attiva contenente gruppi ossidrilici dispersa in  
10      detto polimero, detto materiale elastomerico essendo  
reticolato in sostanziale assenza di agenti reticolanti  
addizionali. Il materiale elastomerico è caratterizzato  
da un grado di reticolazione efficace pari ad almeno il  
65% dopo non più di 5 min di riscaldamento a 170°C.

15

Fig. 3

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**